

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-239866

(43)公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
G 0 3 F 7/42		G 0 3 F 7/42	
C 1 1 D 7/26		C 1 1 D 7/26	
7/32		7/32	
7/50		7/50	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/308	G
審査請求 未請求 請求項の数19 F D (全 7 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願平9-340858	(71)出願人	000220239 東京応化工業株式会社 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(22)出願日	平成9年(1997)11月27日	(72)発明者	田辺 将人 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平8-356731	(72)発明者	鷹屋 和正 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(32)優先日	平8(1996)12月27日	(72)発明者	小林 政一 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(74)代理人	弁理士 服部 平八 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 剥離処理用リンス液組成物及びそれを用いた基板の処理方法

(57)【要約】

【課題】基板上の微細部分の洗浄が良好に行える上に、Al、Al-Si、Al-Si-Cuなどの金属薄膜に腐食を起こすことのない剥離処理用リンス液組成物及びそれを用いた基板の処理方法を提供すること。

【解決手段】フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩を主要成分とする剥離液で処理した基板をリンス処理するためのリンス液組成物であって、前記リンス液組成物が低級アルキレングリコールとそれ以外の水溶性有機溶媒とを含有することを特徴とする剥離処理用リンス液組成物及び前記剥離処理用リンス液組成物で剥離処理後の基板をリンス処理する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩を主要成分とする剥離液で処理した基板をリンス処理するためのリンス液組成物であって、前記リンス液組成物が低級アルキレングリコールとそれ以外の水溶性有機溶媒とを含有することを特徴とする剥離処理用リンス液組成物。

【請求項2】低級アルキレングリコールが一般式 (I)

【化1】 $R_n(OH)_n$ (I)

(式中、Rは直鎖状又は分枝状の飽和炭化水素残基であり、nは2～6の整数である。) で表される化合物から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項3】低級アルキレングリコールがエチレングリコール及びプロピレングリコールから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項4】低級アルキレングリコール5～60重量%及びそれ以外の水溶性有機溶媒40～95重量%を含有することを特徴とする請求項1記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項5】それ以外の水溶性有機溶媒がアルコール類、グリコールモノエーテル類及び非プロトン性極性溶媒から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項6】アルコール類がメチルアルコール、エチルアルコール及びイソプロピルアルコールから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項7】グリコールモノエーテル類がジエチレングリコールモノブチルエーテルであることを特徴とする請求項5記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項8】非プロトン性極性溶媒がジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン及び1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項9】請求項1～8のいずれかに記載の剥離処理用リンス液組成物がさらに防食剤を含有することを特徴とする剥離処理用リンス液組成物。

【請求項10】防食剤がピロカテコール、2-ブチン-1,4-ジオール、ベンゾトリアゾール及びD-ソルビトールから選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項9記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項11】低級アルキレングリコール5～40重量%、それ以外の水溶性有機溶媒55～85重量%及び防食剤0.5～15重量%を含有することを特徴とする請求項9記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項12】フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩を主要成分とする剥離液が、(a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール及びジエチレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種、並びに(c) 水を含む、かつその水素イオン濃度(pH)が5～8の範囲にあるレジスト用剥離液であることを特徴とする請求項1記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項13】フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩を主要成分とする剥離液が、(a) 成分0.2～10重量%、(b) 成分30～90重量%、及び(c) 成分5～50重量%を含有するレジスト用剥離液であることを特徴とする請求項12記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項14】フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩を主要成分とする剥離液が、(a) 成分がフッ化アンモニウム、(b) 成分がジメチルスルホキシドであるレジスト用剥離液であることを特徴とする請求項12記載の剥離処理用リンス液組成物。

【請求項15】基板上に所望のレジストパターンを設けエッチング処理したのち、順次次の各工程で処理することを特徴とする基板の処理方法。

(I) レジストパターンをフッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩を主要成分とする剥離液で処理する工程

(II) 基板を低級アルキレングリコールとそれ以外の水溶性有機溶媒とを含有する剥離処理用リンス液組成物でリンス処理する工程

(III) 水で洗浄処理する工程

【請求項16】請求項15記載の基板の処理方法における(I)工程の剥離液が(a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール及びジエチレングリコールモノブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種、並びに(c) 水を含む、かつその水素イオン濃度(pH)が5～8の範囲にあるレジスト用剥離液であることを特徴とする基板の処理方法。

【請求項17】(I)工程の剥離液における(a)成分がフッ化アンモニウム、(b)成分がジメチルスルホキシドであることを特徴とする請求項16記載の基板の処理方法。

【請求項18】(I)工程の剥離液が(a)成分0.2～10重量%、(b)成分30～90重量%及び(c)成分5～50重量%を含有するレジスト用剥離液であることを特徴とする請求項16記載の基板の処理方法。

【請求項19】(I1)工程の剥離処理用リンス液組成物が請求項2～11のいずれかである請求項15記載の基板の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、剥離処理用リンス液組成物、さらに詳しくは、ICやLSI等の半導体素子或いは液晶パネル素子作成の際に使用する基板を剥離処理したのちリンス処理する際に使用するリンス液組成物、及び該リンス液組成物を用いた基板の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上に形成されたアルミニウム、銅、アルミニウム合金等の導電性金属膜やSiO₂膜等の絶縁膜上にホトレジストを均一に塗布し、それを露光又は電子線により描画したのち、現像してレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして前記導電性金属膜や絶縁膜を選択的にエッチングし、微細回路を形成したのち、不要のレジスト層を剥離液で除去して製造している。

【0003】上記レジストを除去する剥離液としては、アルキルベンゼンスルホン酸を主要成分とした有機スルホン酸系剥離液、モノエタノールアミン等の有機アミンを主要成分とした有機アミン系剥離液、フッ化水素酸を主要成分としたフッ酸系剥離液などが挙げられる。前記有機スルホン酸系剥離液は、毒性が高いフェノール化合物やクロロベンゼン等の有機溶剤が併用されるところから作業性が悪く、環境問題が発生する上に、基板の導電性金属膜等を腐食し易い欠点を有する。また、有機アミン系剥離液は有機スルホン酸系剥離液に比べ毒性が低く、廃液処理に煩雑な処理が必要でなく、ドライエッチング、アッシング、イオン注入などの処理で形成される変質したレジスト膜の剥離性が良い上に、AlやCuなどを含む基板の腐食防止効果にも優れているが、無機物的性質にまで変質したレジスト膜の剥離性が充分でなく、しかも剥離処理温度が60～130℃と比較的高温のため、剥離液中の可燃性有機化合物が揮発し、それに引火する危険性があり、多額の防災施設を必要としコスト高となる等の欠点を有する。さらに、フッ化水素酸を主要成分とするフッ酸系剥離液は前記無機物的変質膜の剥離性には優れているが、人体に対する安全性に問題があり取り扱い難い上に、組成物が酸性となるとところから剥離槽と剥離液が入ったコンテナを結ぶ薬液供給装置等の周辺装置を腐食し易く、煩雑な排気処理、廃液処理が必要であるなどの問題点がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記諸問題点を解決する剥離液として、本発明者等はフッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩を主要成分とした剥離液（以下

フッ化水素酸塩系剥離液という）の特願平8-179872号で既に提案している。前記フッ化水素酸塩系剥離液は低温での剥離処理が短時間でできる上に、基板上の金属薄膜や周辺装置等の腐食が防止でき、しかも毒性が低く、排気処理、廃液処理が容易に行える利点を有するが、剥離処理後の水洗浄工程での洗浄時間が約10分間を超えると、Ti、Al、Al-Si、Al-Si-Cuなどの金属薄膜を腐食するという問題があった。また、前記水洗浄工程の水をメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等の有機溶媒に代えたところ、基板上にフッ化水素酸塩の結晶が析出する欠点があった。さらに、この有機溶媒に代えて、エチレングリコールを使用したのが、粘度が高く微細な部分の洗浄が十分行えず剥離液の完全洗浄が困難であった。

【0005】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、フッ化水素酸塩系剥離液で剥離処理した基板をリンス処理するリンス処理液を低級アルキレングリコールとそれ以外の水溶性有機溶媒とを含有する組成物とすることで、金属薄膜の腐食が防止できる上に、基板の微細部分の洗浄が良好に行うことができ、しかもリンス処理後の純水洗浄液の廃液処理にかかる負担が軽減できることを見出し、本発明を完成したものである。すなわち、

【0006】本発明は、基板上の微細部分の洗浄が良好にできる上に基板の金属薄膜を腐食することのない剥離処理用リンス液組成物を提供することを目的とする。

【0007】また、本発明は、上記剥離処理用リンス液組成物を用いる基板の処理方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明は、フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩を主要成分とする剥離液で処理した基板をリンス処理するためのリンス液組成物であって、前記リンス液組成物が低級アルキレングリコールとそれ以外の水溶性有機溶媒とを含有することを特徴とする剥離処理用リンス液組成物、及び該剥離処理用リンス液組成物を用いる基板の処理方法に係る。

【0009】本発明の剥離処理用リンス液組成物は、上述のとおりフッ化水素酸塩系剥離液で剥離処理した半導体素子や液晶パネル素子製造用の基板をリンス処理するためのリンス液であって、低級アルキレングリコールとそれ以外の水溶性有機溶媒とを含有するリンス液組成物である。前記低級アルキレングリコールは一般式(I1)

【0010】

【化2】R_n(OH)_n (I1)

(式中、Rは直鎖状又は分枝状の飽和炭化水素残基であり、nは2～6の整数である。)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種であり、具体的には、エチ

レングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等が挙げられる。そして前記化合物の1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。特に水に対する溶解性の点からエチレングリコール、プロピレングリコール又はそれらの混合物が好適に使用できる。

【0011】上記それ以外の水溶性有機溶媒とは、低級アルキレングリコール以外の水溶性有機溶媒であって、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の一価のアルコール類、アセトンのようなケトン類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス(2-ヒドロキシエチル)スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド等のアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン等のラクトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体が挙げられる。これらの中で、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトン、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びジエチレングリコールモノブチルエーテルが好ましいが、特にメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどの一価のアルコール、中でもイソプロピルアルコールが安価である上にリンス液の廃液処理時に複雑な処理が不要で好ましい。

【0012】本発明の剥離処理用リンス液組成物は、低級アルキレングリコールを5~60重量%、好ましくは20~50重量%、それ以外の水溶性有機溶媒を40~95重量%、好ましくは50~80重量%の範囲で含有する。低級アルキレングリコール以外の水溶性有機溶媒が40重量%未満では微細な部分の洗浄性に劣り、またそれ以外の水溶性有機溶媒が95重量%を超えると基板上にフッ化水素酸塩の結晶が析出し易くなり好ましくな

い。

【0013】本発明の剥離処理用リンス液組成物は上記成分に加えて防食剤を含有することができる。前記防食剤としては、芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレナルコール、カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物、トリアゾール化合物及び糖類が挙げられる。芳香族ヒドロキシ化合物としては、具体的にフェノール、クレゾール、キシレノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、サリチルアルコール、p-ヒドロキシベンジルアルコール、o-ヒドロキシベンジルアルコール、p-ヒドロキシフェネチルアルコール、p-アミノフェノール、m-アミノフェノール、ジアミノフェノール、アミノレゾルシノール、p-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸等を挙げることができ、中でもピロカテコールが好適である。

【0014】アセチレナルコールとしては、具体的に2-ブチン-1, 4-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール等を挙げることができる。中でも2-ブチン-1, 4-ジオールが好適である。

【0015】カルボキシル基含有有機化合物及びその無水物としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、マレイン酸、フマル酸、安息香酸、フタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、無水酢酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、サリチル酸等を挙げることができる。好ましいカルボキシル基含有有機化合物としては、蟻酸、フタル酸、安息香酸、無水フタル酸、及びサリチル酸があり、特にフタル酸、無水フタル酸及びサリチル酸が好適である。

【0016】トリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾール、o-トリルトリアゾール、m-トリルトリアゾール、p-トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、ジヒドロキシプロピルベンゾトリアゾール等を挙げることができ、中でもベンゾトリアゾールが好適である。

【0017】糖類としては、具体的にD-ソルビトール、アラビトール、マンニトール、蔗糖、澱粉等を挙げることができ、中でもD-ソルビトールが好適である。

【0018】上記各防食剤は1種又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0019】上記防食剤を含有する剥離処理用リンス液組成物は、低級アルキレングリコール5～40重量%、好ましくは10～30重量%、それ以外の水溶性有機溶媒55～90重量%、好ましくは60～85重量%及び防食剤0.5～15重量%、好ましくは1～5重量%の範囲がよい。前記範囲の防食剤を含有することで金属薄膜の腐食が一段と抑制できて好適である。

【0020】上記フッ化水素酸塩系剥離液は、(a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩を主要成分とする剥離液であり、該(a)成分を主要な成分とする剥離液であれば特に限定されないが、前記(a)成分、(b)水溶性有機溶媒及び(c)水を含有し、かつ水素イオン濃度(pH)が5～8の範囲にあるほぼ中性のレジスト用剥離液が好適である。前記金属イオンを含まない塩基としては、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級又は第3級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミンなどの有機アミン、アンモニア水又は低級アルキル第4級アンモニウム塩基のように水溶液とした際に、水溶液中に金属イオンを含有しない塩基をいう。これは、周知のように半導体素子や液晶素子の製造においては、金属イオンが素子特性に悪影響を与えることから、なるべく剥離液においても、金属イオンを低減する必要があるためである。前記ヒドロキシルアミン類としては、具体的にヒドロキシルアミン、N、N-ジエチルヒドロキシルアミン等が、第1級脂肪族アミンとしては、具体的にモノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-(2-アミノエチルアミノ)エタノール等が、第2級脂肪族アミンとしては、具体的にジエタノールアミン、ジプロピルアミン、2-エチルアミノエタノール等が、第3級の脂肪族アミンとしては、具体的にジメチルアミノエタノール、エチルジエタノールアミン等が、脂環式アミンとしては、具体的にシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が、芳香族アミンとしては、具体的にベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン等が、複素環式アミンとしては、具体的にピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、オキサゾール、チアゾール等が挙げられる。さらに低級アルキル第4級アンモニウム塩基としては、具体的にテトラメチルアンモニウムヒドロキッド、トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウムヒドロキッド(コリン)等が挙げられる。中でもアンモニア水、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッドは入手が容易である上に安全性に優れているところから好ましい。前記金属イオンを含まない塩基とフッ化水素酸との塩は、市販のフッ化水素50～60%濃度のフッ化水素酸に金属イオンを含まない塩基をpHが5～8となるように添加することで製造できる。前記塩として市販のフッ化アンモニウムが使用できることはいうまでもない。前記フッ化水素酸塩系

剥離液組成物のpHを5～8のほぼ中性にするには

(a)成分をほぼ中性に調製すればよいが、フッ化水素酸に添加する金属イオンを含まない塩基の種類により中性にするための添加量が異なることから一義的に規定することができないが例えば、アンモニア水の場合、等モル濃度のフッ化水素酸とアンモニア水を等容積混合すれば目的とするpHの(a)成分が調製できる。また、モノエタノールアミンの場合、1モル/1のフッ化水素酸1000mlとモノエタノールアミン1モルとを混合すれば同じように(a)成分が調製できる。(a)成分のpH値が前記範囲にあることにより変質膜の剥離性の低下がなく、基板上の金属膜や薬液供給装置等の周辺装置の腐食を抑制でき、安全に取り扱うことができる。さらに、フッ化水素の含有量が少ないところから前記フッ化水素の発生に起因する煩雑な排気処理、廃液処理を必要とせず好適である。

【0021】上記フッ化水素酸塩系剥離液組成物の

(b)成分としては、前述の剥離処理用リンス液組成物の水溶性有機溶媒とほぼ同様の水溶性有機溶媒が使用できる。ただし、(b)成分の水溶性有機溶媒としてはエチレングリコールも含まれる。この水溶性有機溶媒の中でもジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール及びジエチレングリコールモノブチルエーテルがレジスト変質膜の剥離性に優れ好ましい。特に、ジメチルスルホキシド、エチレングリコール或はこれらの混合物が好ましい。前記混合物としてはエチレングリコールとジメチルスルホキシドの重量比で1:9ないし6:4の混合物が好ましい。

【0022】上記フッ化水素酸塩系剥離液の成分割合は、(a)成分が0.2～10重量%、好ましくは0.5～5重量%、(b)成分が30～90重量%、好ましくは40～70重量%及び(c)成分が5～50重量%、好ましくは20～40重量%の範囲がよい。前記範囲で各成分が含有されることにより変質膜の剥離性、室温での剥離性、及び基板の腐食防止効果が向上する。特に剥離される基板が腐食され易い金属蒸着の基板、例えばAl、Al-Si、Al-Si-Cuなどの基板の場合には前記範囲とすることを必須とする。(a)成分が前記範囲より少ない場合には、変質膜の剥離性が低下し、多い場合には基板が腐食し易くなる。

【0023】さらに、上記フッ化水素酸塩系剥離液は(d)防食剤を含有することができる。(d)成分としては、前述の剥離処理用リンス液組成物の防食剤と同様のものが使用できる。前記(d)成分を含有することでAl、Al-Si、Al-Si-Cu等の基板の変質膜の剥離性を低下することなく防食性を一段と向上できる。

【0024】上記(d)成分を含有するフッ化水素酸塩

系剥離液の成分割合は、(a)成分が0.2~10重量、好ましくは0.5~5重量%、(b)成分が30~80重量%、好ましくは40~70重量%、(c)成分が5~50重量%、好ましくは20~40重量%、

(d)成分が0.5~15重量%、好ましくは、0.5~10重量%の範囲が好適である。各成分が前記範囲を逸脱すると、変質膜の剥離性、防食性に劣る。

【0025】本発明の基板の処理方法は、基板上に所望のレジストパターンを設けエッチング処理したのち、

(I)レジストパターンをフッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩を主要成分とする剥離液組成物で処理する工程、(II)基板を低級アルキレングリコールとそれ以外の水溶性有機溶媒とを含有する剥離処理用リンス液組成物でリンス処理する工程、および(III)水で洗浄処理する工程からなる。前記レジストパターンを設ける工程は、通常行われているパターン形成方法でよい。例えば、半導体素子や液晶パネル素子作成の際に使用されるシリコンウエーハやガラス基板などの基板にポジ型又はネガ型のレジスト組成物を回転塗布法、ロールコーター法、バーコーター法等の塗布法を用いて、レジスト層を形成し、次いでマスクパターンを介して紫外線、エキシマレーザーを含む遠紫外線、電子線、X線等の放射線を照射又は描画することにより潜像を形成し、アルカリ水溶液等の現像液を用いて現像し、レジストパターンを形成する方法等がある。前記剥離処理においては、浸漬法等により室温で、1~20分間処理すればよい。また、リンス処理においては、浸漬法等により室温で、3~20分間処理すればよい。従来の剥離処理法では本発明の(I)の工程であるリンス処理なしで直接水で洗浄処理を行っていたが、繰り返し大量の水で洗浄するので、洗浄槽にフッ素イオンやフッ化物が増大し、廃液処理に複雑な処理を必要としたが、本発明の基板の処理方法では洗浄処理前にリンス処理をするため洗浄槽にフッ素イオンやフッ化物が残存しないので、洗浄槽中の廃液処理にかかる負担が軽減できる上に、剥離処理、リンス処理、洗浄処理を連続して効率よく行える利点がある。

【0026】

【発明の実施の態様】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなん

【0027】

【実施例】

* 実施例1~13

約1.0 μ m厚のAl-Si-Cu膜を蒸着したシリコンウエーハ上にナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型ホトレジストであるTHMR-iP3300(東京応化工業社製)をスピナー塗布して、90℃で、90秒間のプレベークを施し、膜厚2.0 μ mのレジスト層を形成した。このレジスト層をNSR-2005i10D(ニコン社製)を用いてマスクパターンを介して、露光し、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像し、レジストパターンを形成した。次いで、120℃で90秒間のポストベークを行った。

【0028】次に、上記レジストパターンを有するシリコンウエーハをエッチング装置TSS-6000(東京応化工業社製)を用い、塩素と三塩化硼素の混合ガスをエッチャントとして、圧力5Torr、ステージ温度20℃で168秒間エッチング処理し、次いで、酸素とトリフルオロメタンの混合ガスをを用い、圧力20Torr、ステージ温度20℃で30秒間アフターコーション処理をした。前記処理後更にアッシング装置TCA-2400(東京応化工業社製)で、酸素ガスをを用いて圧力0.3Torr、ステージ温度60℃の条件で150秒間のアッシング処理を行った。

【0029】処理済シリコンウエーハを、フッ化アンモニウム塩1.0重量%、ジメチルスルホキシド69.0重量%、水30重量%の剥離液に23℃で5分間浸漬し剥離処理を行った。処理した基板を表1に示す組成の剥離処理用リンス液組成物で各々リンス処理(23℃、20分間の浸漬処理)を行い、さらに純水洗浄した。純水洗浄処理後の基板の腐食状態を観察した結果を表1に示す。

【0030】比較例1

実施例において、剥離処理用リンス液組成物の組成を水のみに代えた以外は、上記実施例と同様にして腐食性の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0031】比較例2

実施例において、剥離処理用リンス液組成物の組成をイソプロピルアルコールのみに代えた以外は、上記実施例と同様にして腐食性の評価を行った。その結果、腐食は現れなかったが、リンス処理時にフッ化アンモニウム塩が析出した。

【0032】

【表 1】

*

	剥離処理用リンス液組成物 (重量比)	腐食状態
実施例1	メタノール：エチレングリコール (50：50)	○
実施例2	メタノール：エチレングリコール (80：20)	○
実施例3	エタノール：エチレングリコール (70：30)	○
実施例4	エタノール：エチレングリコール： ピロカテコール (30：68：2)	○
実施例5	イソプロピルアルコール：エチレングリコール (70：30)	○
実施例6	イソプロピルアルコール：エチレングリコール (50：50)	○
実施例7	メタノール：プロピレングリコール (50：50)	○
実施例8	メタノール：プロピレングリコール (80：20)	○
実施例9	エタノール：プロピレングリコール (70：30)	○
実施例10	エタノール：プロピレングリコール： ピロカテコール (30：68：2)	○
実施例11	イソプロピルアルコール：プロピレングリコール (70：30)	○
実施例12	イソプロピルアルコール：プロピレングリコール (50：50)	○
実施例13	イソプロピルアルコール：エチレングリコール： プロピレングリコール (50：25：25)	○
比較例1	水	×
比較例2	イソプロピルアルコール	○

注) 腐食状態

○：腐食なし

×：腐食あり

【0033】

【発明の効果】本発明の剥離処理用リンス液組成物を使用することにより基板上の微細部分の洗浄が良好に行える上に、腐食され易いAl、Al-Si、Al-Si-

* Cu等の金属薄膜に腐食が起こることがない。また、本発明の剥離処理用リンス液組成物を用いた基板の処理方法にあつては、リンス処理後の純水洗浄液にフッ素イオンが極めて少量含有するにとどまるところから純水洗浄処理後の廃水処理が不要で、剥離処理、リンス処理及び洗浄処理を連続して効率よく行うことができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01L 21/308

識別記号

F I

H01L 21/30

572B

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内